

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 10 月 4 日 (04.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/73512 A1(51) 国際特許分類:
C08F 220/28, 212/14, H01L 21/027

G03F 7/039,

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/02246

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上谷保則 (UE-TANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒561-0802 大阪府豊中市曾根東町2-10-2-231 Osaka (JP). 寺川貴清 (TERAKAWA, Takakiyo) [JP/JP]; 〒567-0826 大阪府茨木市大池2-29-7-A-302 Osaka (JP). 荒木 香 (ARAKI, Kaoru) [JP/JP]; 〒612-8213 京都府京都市伏見区東浜南町670-4-306 Kyoto (JP).

(22) 国際出願日:

2001 年 3 月 21 日 (21.03.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2000-0088788

2000 年 3 月 28 日 (28.03.2000) JP

(74) 代理人: 神野直美, 外 (JINNO, Naoyoshi et al.); 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) Abstract: A chemical amplification type positive resist composition characterized by comprising: a resin which comprises units of at least one member selected between 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, units of hydroxystyrene, and units having a group unstable to acids and which itself is insoluble or sparingly soluble in alkalis but is alkali-soluble after the group unstable to acids has cleaved by the action of an acid; and an acid generator. The composition is excellent in various performances such as sensitivity, resolution, heat resistance, film retention, applicability, exposure latitude, and resistance to dry etching. In particular, it has been more improved in resolution and exposure latitude.

(57) 要約:

アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び (メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

WO 01/73512 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

化学増幅型ポジ型レジスト組成物

技術分野

- 5 本発明は、遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

背景技術

- 10 近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになっている。特に、フッ化クリプトン(KrF)又はフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザーリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線
15 の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理（post exposure bake：以下、PEBと略することがある）によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

- 20 化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザーリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ（ヒドロキシスチレン）系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間でアセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロ-2-ピラニル、テ
25 トラヒドロ-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度（露光マージンともいう）が小さい。このように、従来から知られているレジス

ト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

5

本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

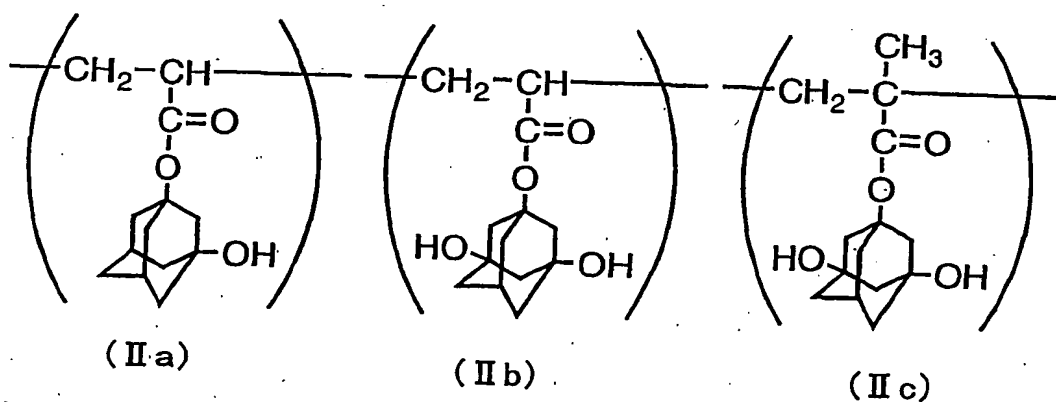
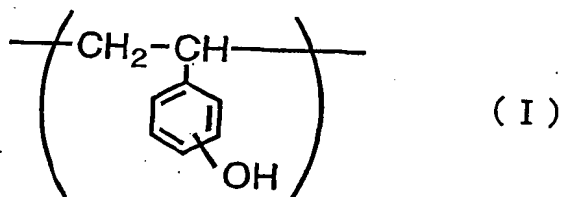
本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種／ヒドロキシスチレン系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を完成した。

15 発明の開示

すなわち本発明は、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

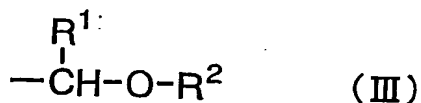
本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンの重合単位とアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位の少なくとも 2 種類を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ、スチレン

部分の二重結合及び（メタ）クリル酸部分の二重結合が開いて形成されるものであって、具体的には、各々次式（I）及び（IIa）～（IIc）で表すことができる。



式（I）で示されるヒドロキシステレン単位において、水酸基とビニル基との位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシステレンであるのが一般的である。

- またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、
- 10 酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護した形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、次式（III）



(式中、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキルを表し、 R^2 は炭素数 1～6 のアルキル若しくは炭素数 5～7 のシクロアルキルを表すか、又は R^1 と R^2 が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)

で示されるアセタール系の基、次式 (IV)



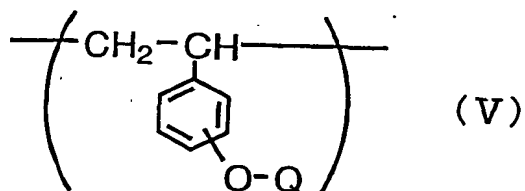
5 (式中、 R^3 は炭素数 1～4 のアルキルを表す)

で示される 2-アルキル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの基が、水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。

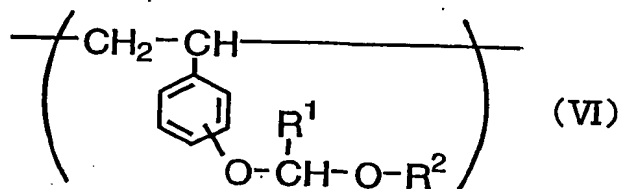
式 (III) で示されるアセタール系の基として適当なものには、テトラヒドロ-2-フリル、テトラヒドロ-2-ピラニル、1-エトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチルプロピル、1-シクロヘキシルオキシエチルなどが包含され、なかでも、1-エトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-エトキシプロピルなどが好ましい。また式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルとして適当なものには、2-メチル-2-アダマンチル、
10 2-エチル-2-アダマンチルなどが包含される。

15 酸に不安定な上記の各基のうち、tert-ブトキシカルボニルは、通常水酸基に置換し、式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルは、通常カルボキシル基に置換する。その他の tert-ブチル及び式 (III) で示されるアセタール系の基は、水酸基及びカルボキシル基のいずれにも置換し得る。

20 K r F エキシマレーザー露光用レジストの場合、先にも述べたように、酸に不安定な基はヒドロキシステレン単位の水酸基を保護した形になっているのが一般的である。そこで、このようなヒドロキシステレン単位の水酸基に酸不安定基が結合した単位は、次式 (V) で表すことができる。



式中、Qは酸に不安定な基を表す。この式中のQとして具体的には、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、前記式(III)で示されるアセタール系の基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。

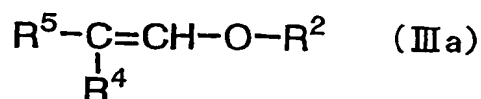


- 5 式中、R¹ 及びR² は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(III)又は式(VI)中のR¹ が炭素数1～4のアルキルであり、R² が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

- 10 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。
- 15 。また、酸に不安定な基がtert-ブトキシカルボニルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、二炭酸ジ-tert-
- 20

ブチルを反応させることにより製造できる。

次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジ
5 ヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、次式(IIIa)



(式中、 R^2 は先に定義したとおりであり、 R^4 及び R^5 は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は0～3であるか、又は R^5 が水素であり、 R^2 と R^4 が一緒になってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)
10

で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより製造できる。

一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシル基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物を、ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とともに共重合させることにより、製造できる。
15 酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、
20 テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

ヒドロキシスチレン又はtert-ブトキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つ
25 モノマー及び／又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を

加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンのようなエーテル類などが
5 使用できる。また重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素/第一鉄塩、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化合物などが使
10 用できる。

原料モノマーにtert-ブトキシシチレンを用いた場合は、共重合体を親水性の溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシシチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体とすることができる。また、ヒ
15 ドロキシシチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基
20 を導入する場合は、原料共重合体を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられ
25 る。

本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシシチレンの重合単位、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重

- 合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでいてもよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていたりしてもよい。ただし、ヒドロキシスチレンの重合単位とアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位は合計で、樹脂全体のうち 50 モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合単位の割合は、ヒドロキシスチレン単位：アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位のモル比で、通常 99：1～80：20 の範囲、好ましくは 95：5～85：15 の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常 50 モル%以下であり、好ましくは 10 モル%以上、また 45 モル%以下である。
- 15 なお、ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種との共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルや前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒドロキシスチレン単位の水酸基とともに、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種の水酸基にも保護基が導入されうる。このようなアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種の水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理的である。
- 20 25

次に、ポジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解裂さ

せることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-トリアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

- 5 4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネ-
10 ト、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネ-
ート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

- 15 トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート、
4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンンスルホネ-
ート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

- 20 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネ-
ート、

p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタン
スルホネート、

- 25 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホ
ネート、

4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェ-
ート、

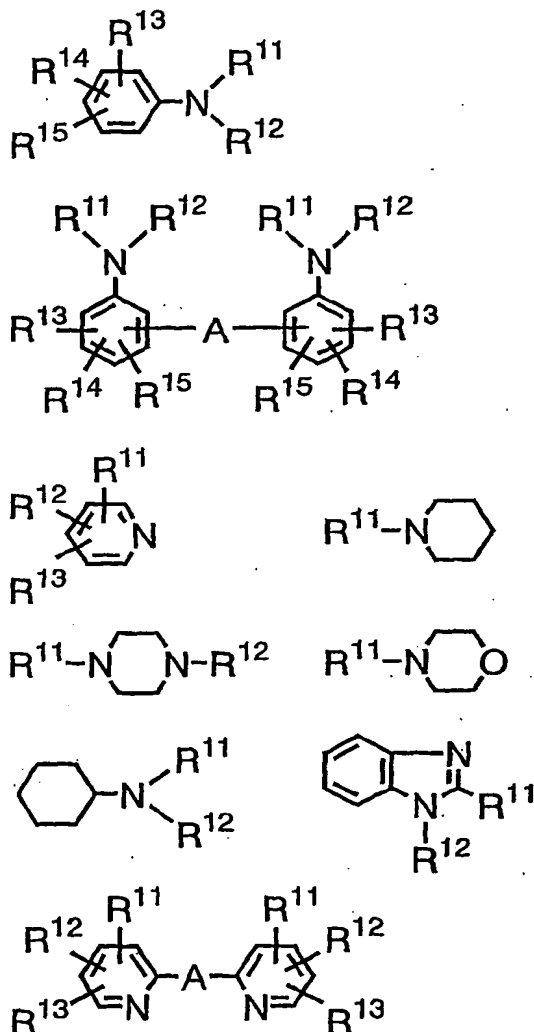
4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネ

- ート、
- 1- (2-ナフトイルメチル) チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
- 1- (2-ナフトイルメチル) チオラニウムトリフルオロメタンスルホネート、
- 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモ
- 5 ネート、
- 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスル
- ホネート、
- 2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、
- 2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、
- 10 2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、
- 2- (4-クロロフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5
- トリアジン、
- 2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5
- トリアジン、
- 15 2- (4-メトキシ-1-ナフチル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1
- , 3, 5-トリアジン、
- 2- (ベンゾ [d] [1, 3] ジオキサラン-5-イル) -4, 6-ビス (トリ
- クロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、
- 2- (4-メトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5
- 20 -トリアジン、
- 2- (3, 4, 5-トリメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル
-) -1, 3, 5-トリアジン、
- 2- (3, 4-ジメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1
- , 3, 5-トリアジン、
- 25 2- (2, 4-ジメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1
- , 3, 5-トリアジン、
- 2- (2-メトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5
- トリアジン、
- 2- (4-ブトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5

- ートリアジン、
 2-（4-ペンチルオキシスチリル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン、
 1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート（通称ベンゾ
 5 イントシレート）、
 2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネ
 ート（通称 α -メチロールベンゾイントシレート）、
 1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、
 2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、
 10 2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、
 4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、
 ジフェニル ジスルホン、 ジ-p-トリル ジスルホン、
 ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、
 ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、
 15 ビス（p-トリルスルホニル）ジアゾメタン、
 ビス（4-tert-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、
 ビス（2, 4-キシリルスルホニル）ジアゾメタン、
 ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、
 （ベンゾイル）（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、
 20 N-（フェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-5-ノルボルネン-2, 3-ジ
 カルボキシイミド、
 25 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフタルイミド、
 N-（10-カンファースルホニルオキシ）ナフタルイミドなど。

また、一般に化学増幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をク
 ンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性
 能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、

特に含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。



式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに独立に、水素、水酸基で置換さ

- 5 れてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度である
- 10 ることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る

特願平 9-208864 号で開示した、ヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

本発明のレジスト組成物は、その中の全固形分量を基準に、樹脂成分を 80～99.8 重量%、酸発生剤を 0.1～20 重量%の範囲で含有するのが好ましい。

- 5 クエンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固形分量を基準に、10 重量%以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

- このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法によりスピンコーティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチル
- 10 エーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は
- 15 2 種以上組み合わせて用いることができる。

- 基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理 (PEB) を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメ
- 20 チルアンモニウムヒドロキシドや (2-ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウムヒドロキシド (通称コリン) の水溶液が用いられることが多い。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す

%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量 (M_w) 及び多分散度 (M_w/M_n) は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

5 合成例1: ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化物の製造

(1) ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

10 フラスコに4-tert-ブトキシスチレン92.8g (0.53モル)、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル13.0g (0.06モル)、メタノール52.9g及び2-プロパノール105.8gを入れ、窒素雰囲気下に75℃で還流した。別途、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)6.1gを2-プロパノール17.6gに溶解した溶液を用意し、これを前記の75℃に保持されたモノマー溶液に30分かけて滴下した後、そのまま8時間還流した。さらに2-プロパノール193.9gを加えて、再び75℃で還流した。この溶液に、36%塩酸18.3gと2-プロパノール18.3gの混合溶液を滴下した。引き続き同温度で4時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスにn-ヘプタン528.9gを加えて、下層の樹脂層を取り出した。この樹脂層を52.9gのアセトンに溶解し、n-ヘプタン528.9g
20 を加えて、再度、下層の樹脂層を取り出した。得られた樹脂層をメチルイソブチルケトン634.7gに溶解し、イオン交換水211.6gを加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水211.6gを加えての攪拌及び分液を4回繰り返した。この有機層を、温度60℃、圧力80 Torr以下の条件で、蒸留後の溶液量が230.8gとなるまで減圧蒸留して、共沸脱水し、
25 4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は26.3%であり、この共重合体の重量平均分子量は11,400、多分散度は1.77であった。

(2) ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分 1-エトキシエチル化

窒素置換されたフラスコに、上記(1) で得た 4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液 115.4 g (樹脂分 30.4 g) 及びメチルイソブチルケトン 97.1 g を入れて溶解した。これに p-トルエンスルホン酸一水和物 4 mg (0.02 ミリモル) を加えた後、エチルビニルエーテル 8.68 g (0.12 モル) を滴下し、さらに 25℃ で 3 時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水 60 ml を加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水 60 ml を加えての攪拌及び分液を 4 回繰り返した。この有機層から溶媒を留去して濃縮した後、プロピレングリコールモノメチルアセテートを加えてさらに溶媒を留去することにより溶媒置換した。得られた樹脂溶液の固形分濃度は 27.6 % であり、また、この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、1-エトキシエトキシ基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエトキシ基の数の割合は 38.0 % であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に 1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂 A とする。

20 合成例 2 : ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分 1-エトキシエチル化物の製造

合成例 1 の (2) の操作を繰り返すが、エチルビニルエーテルの仕込み量を 5.45 g (0.08 モル) とした。得られた樹脂溶液は固形分濃度 25.9 % であり、また、この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエトキシ基の数の割合は 20.5 % であった。この樹脂を樹脂 B とする。

合成例 3 : ポリヒドロキシスチレンの部分 1-エトキシエチル化物の製造

1 リットルのナス型フラスコに、日本曹達 (株) 製のポリ (p-ヒドロキシ

スチレン) (商品名 “VP-15000”) 40 g (p-ヒドロキシスチレン単位として 333ミリモル) 及びp-トルエンスルホン酸一水和物 47 mg (0.25ミリモル) を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 720 g に溶解した。この溶液を、温度 60℃、圧力 10 Torr 以下の条件で減圧蒸留し、共沸脱水した。蒸留後の溶液は、337 g であった。窒素置換された 500 ml の四つ口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル 12.0 g (166ミリモル) を滴下した後、25℃で5時間反応させた。この反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 62.3 g 及びメチルイソブチルケトン 320 g を加え、さらにイオン交換水 240 ml を加えて攪拌した。その後静置し、有機層部分を取り出した。この有機層に再度 240 ml のイオン交換水を加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分及びメチルイソブチルケトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした。得られた液体は、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を¹H-NMRで分析したところ、水酸基の40%が1-エトキシエチルエーテル化されていた。この樹脂を樹脂Cとする。

20 実施例 1、2 及び比較例 1

実施例 1 では樹脂 A、実施例 2 では樹脂 A と樹脂 B を固形分換算で 1 : 1 に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂 C を用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、クエンチャー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

25

樹脂 (固型分)	10 部
酸発生剤 : ビス(シクロヘキシルメチル)ジアミン	0.4 部
[みどり化学(株)製の “DAM-301”]	
クエンチャー : ジシクロヘキシルメチルアミン	0.015 部

溶剤 : プロピレングリコールモノメチルエーテル 50 部 *

* 溶剂量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。

- シリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピンコートし、次に 90℃、60 秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークを行って、厚さ 0.72 μm のレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、K r F エキシマステッパ (株)ニコン製の “NSR 2205EX12B”、NA=0.55] を用い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上にて、100℃、60 秒の条件で PEB を行い、さらに、2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調べ、結果を表 1 に示した。

膜抜け感度： 1mm 角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光量で表示した。これを E_{th} とする。

- 15 実効感度： 0.25 μm のラインアンドスペースパターンが 1 : 1 となる露光量で表示した。これを E_0 とする。

露光余裕度： E_0 / E_{th} の値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついていてもほぼ一定のパターン寸法を与え、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

20 解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

表 1

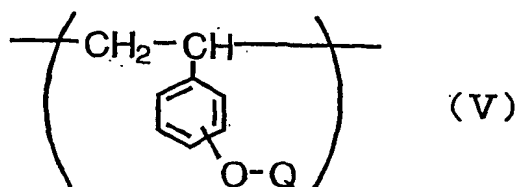
例 No.	樹 脂	感 度 (mJ/cm^2)		露光余裕度 E_o/E_{th}	解像度 (μm)
		E_{th}	E_o		
5					
実施例 1	A	16	50	3.0	0.16
実施例 2	A/B=1/1 (重量比)	16	34	2.1	0.18
10	比較例 C	15	29	1.9	0.22

本発明によりポリ（ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-ア
 ダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルか
 15 ら選ばれる少なくとも 1 種）系の樹脂を使用したレジスト組成物は、露光余裕度
 及び解像度が改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッチ
 ング耐性などの諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用
 いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

請 求 の 範 囲

1. アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

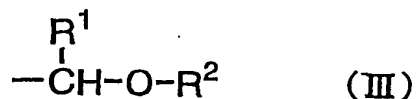
2. 酸に不安定な基を持つ重合単位が、式 (V)



- 10 (式中、Qは酸に不安定な基を表す)

で示される請求項1記載の組成物。

3. 酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル又は式(I II)



- 15 (式中、R¹ は炭素数1～4のアルキルを表し、R² は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR¹ とR² が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)

で示される請求項2記載の組成物。

4. 酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR¹ が炭素数1～4のアルキルであり、R² が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。

5. アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシスチレンの重合単位が合計で、樹脂全体のう

ち50モル%以上を占める請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

6. アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシスチレンの重合単位とが、1:99～20:

5 80の範囲のモル比で存在する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

7. 組成物中の全固型分量を基準に、樹脂を80～99.8重量%及び酸発生剤を0.1～20重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

8. さらに、含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F 7/039, C08F 220/28, C08F 212/14, H01L 21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO, 00/46640, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 10 August, 2000 (10.08.00), Claims 1 to 8 & JP, 2000-227658, A	1-8
Y A	US, 5851727, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Abstract; Claims 12 to 24 & JP, 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A & KR, 219573, B	1, 5-7 2-4, 8
Y A	JP, 11-109632, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99), Claims; Par. No. [0017], [0018], [0028] (Family: none)	1-3, 5-7 4, 8
Y A	JP, 8-101508, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-3, 5-7 4, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2001 (11.05.01)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2001 (29.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02246

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-30865, A (JSR Corporation), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. No. [0026], [0027] to [0029] (Family: none)	1-6,7,8
Y	EP, 789279, A (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.), 13 August, 1997 (13.08.97), Abstract; Claims; page 17, 1.51 to 1.54, page 18, 1.17 to 1.23 & JP, 10-53621, A & US, 6033826, A & KR, 98003842, A & SG, 63683, A	1-6,7,8
P,Y	JP, 2001-66778, A (Fujitsu Limited), 16 March, 2001 (16.03.01), Claims (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/02246

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/039, C08F 220/28, C08F 212/14, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/00 - 7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	WO, 00/46640, A (住友化学工業株式会社), 10. 8月. 2000 (10. 08. 00), 請求の範囲 1-8 & JP, 2000-227658, A	1-8
Y A	US, 5851727, A (Samsung Electronics Co., Ltd.) 22 Dec. 1998 (22. 12. 98), Abstract, Claim 12~24 & JP, 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A & KR, 219573, B	1, 5-7 2-4, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区湊が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎



2M

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 11-109632, A (ダイセル化学工業株式会社), 23. 4月. 1999 (23. 04. 99) 【特許請求の範囲】 【0017】 【0018】 【0028】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4, 8
Y A	JP, 8-101508, A (日本ゼオン株式会社), 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) 【特許請求の範囲】 【0016】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4, 8
Y	JP, 11-30865, A (ジェイエスアール株式会社), 2. 2月. 1999 (02. 02. 99), 【特許請求の範囲】 【0026】 【0027】 ~ 【0029】 (ファミリーなし)	1-6, 7, 8
Y	EP, 789279, A (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) 13 Aug. 1997 (13. 08. 97), Abstract, Claims, p.17, l.51~l.54, p.18, l.17~l.23 & JP, 10-53621, A & US, 6033826, A & KR, 98003842, A & SG, 63683, A	1-6, 7, 8
P, Y	JP, 2001-66778, A (富士通株式会社), 16. 3月. 2001 (16. 03. 01) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-8